

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-293820

(43)公開日 平成6年(1994)10月21日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 299/00	MRM	7442-4 J		
B 0 1 F 7/22		7224-4 G		
B 0 1 J 13/00	D	6345-4 G		
13/04				
		6345-4 G	B 0 1 J 13/ 02	A
	審査請求	未請求	請求項の数 5	O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-82894

(22)出願日 平成5年(1993)4月9日

(71)出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72)発明者 佐武 順

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋イン  
キ製造株式会社内

(54)【発明の名称】 マイクロゲルの製造方法

(57)【要約】

【目的】本発明は、高粘稠多官能オリゴマーまたはポリマーを乳化重合してなるマイクロゲルの製造方法の提供を目的とする。

【構成】室温における粘度が100cps以上で、1分子中に $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和二重結合を平均1.5個以上有する粘稠な多官能オリゴマーまたはポリマー(A)を、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和二重結合を有する反応性乳化剤(B)および水性媒体と共に強制乳化し、その後乳化重合してマイクロゲルを製造する際、乳化・重合室の底面に対して水平方向に回転可能に配置され、系の攪拌、乳化を行なう回転羽根と、該回転羽根の上方に設置され粗大に形成された乳化粒子あるいは油滴を解砕する解砕羽根とを兼ね備えた乳化・重合装置を用いるマイクロゲルの製造方法。

【効果】高粘稠な多官能オリゴマーまたはポリマーを強制乳化、重合してマイクロゲル乳化液を製造することが、簡単な工程で、均一、安定にできる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】室温における粘度が100cps以上で、1分子中に $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和二重結合を平均1.5個以上有する粘稠な多官能オリゴマーまたはポリマー(A)を、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和二重結合を有する反応性乳化剤(B)および水性媒体と共に強制乳化し、その後乳化重合してマイクロゲルを製造する際、強制乳化および乳化重合を行なう乳化・重合室と、該乳化・重合室の底面に対して水平方向に回転可能に配置され、系の攪拌、乳化を行なう回転羽根と、該回転羽根の上方に設置され粗大に形成された乳化粒子あるいは油滴を解砕する解砕羽根とを兼ね備えた乳化・重合装置を用いることを特徴とするマイクロゲルの製造方法。

【請求項2】1分子中に $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和二重結合を平均1.5個以上有する粘稠な多官能オリゴマーまたはポリマー(A)が、末端水酸基ポリジエン類およびジイソシアネート化合物を反応させたのち、水酸基含有 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性化合物を付加させてなることを特徴とする請求項1記載のマイクロゲルの製造方法。

【請求項3】1分子中に $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和二重結合を平均1.5個以上有する粘稠な多官能オリゴマーまたはポリマー(A)が、末端アクリロイル変性ポリジエン類または末端アクリロイル変性ポリエステルであることを特徴とする請求項1記載のマイクロゲルの製造方法。

【請求項4】 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和二重結合を有する反応性乳化剤(B)が、(メタ)アクリル酸ジアルキルアミノエチルエステルと他の(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体の部分グリシジル(メタ)アクリレート付加物を酸で中和してなることを特徴とする請求項1記載のマイクロゲルの製造方法。

【請求項5】請求項4記載の反応性乳化剤を用いてマイクロゲルを乳化重合したのち、マイクロゲル表面のジアルキルアミノ基にグリシジル(メタ)アクリレートを付加することを特徴とする請求項1記載のマイクロゲルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高粘稠多官能オリゴマーまたはポリマーを乳化重合してなるマイクロゲルの製造方法に関する。さらに詳しくは、塗料、印刷インキ、有機充填剤、またプリント配線版、印刷版、半導体素子などの製造に有用なレジスト材料等に有用なマイクロゲルの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】マイクロゲルは、コロイドの如き大きさ、例えば直径が0.001~10 $\mu$ mの架橋された重合体粒子であり、その多くは乳化重合法により合成される近年注目を集めている新しい高分子材料である。これらマイクロゲルは、大きく分類すると、反応性マイクロゲルと、非反応性マイクロゲルに分けられる。非反応性マイ

クロゲルは、従来の乳化重合法と同様の操作で、スチレン、(メタ)アクリル酸エステル、アクリロニトリル、酢酸ビニル等の $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性単官能モノマーを主成分とし、それに若干の多官能ビニルモノマー、例えばエチレンビス(メタ)アクリレート、メチレンビスアクリルアミド、ペンタエリスリトールトリアクリレート等を共重合させることにより得られる。

【0003】一方、マイクロゲルの表面に反応性基を有する反応性マイクロゲルは、1975年にドイツのフンケにより発表された。フンケの合成したマイクロゲルは、重合性二重結合を2個以上持つモノマーを大量の乳化剤のもと、非常に穏やかな条件で乳化重合し、表面に反応せずに残っている重合性二重結合を他の試薬によって修飾し、各種反応性基に変換するものであった。この例として過酸化物を用いてエポキシ基に、ボランを用いて水酸基に、ハロゲン化水素を用いてハロゲン基に、オゾンを用いてカルボキシル基に変換するなどの方法が提案されている。しかしこの方法は、非常に穏やかな条件下での重合のため制御が困難であり、コスト、手間等の面から、工業用材料として使用するのは困難であった。

【0004】また、山崎らは水酸基、エポキシ基および重合性二重結合を有する多官能モノマーを乳化共重合させることにより1段階で反応性マイクロゲルを合成する試みを行ってきた(山崎、服部、表面1987,25,86)。しかし、この方法で導入される官能基は非常に限られ、また、1段階での反応によるため、特に二重結合の導入は困難であった。さらに、これらマイクロゲルの重合は、基本的に乳化重合法によるものであり、使用されるモノマーは単官能で、しかも低分子であり、得られるマイクロゲルは、強度、伸び、ゴム弾性等の諸物性に限界があった。

【0005】これに対し、特開平2-103273号公報には、少なくとも2個の重合性ビニル基を有する分子量400~20,000の樹脂を乳化し、その後重合してマイクロゲルを得る方法が開示されている。この方法によると、カチオン性水性樹脂および1分子中に少なくとも2個の重合性ビニル基を有する数平均分子量400~20,000の樹脂を水性媒体中に分散または乳化し、ラジカル重合して架橋樹脂微粒子を得ている。しかし、この発明には重合前の乳化方法については記載されていない。従来、高粘稠の樹脂またはオリゴマーを強制乳化するためには、一般にはディスパー、ホモミキサー、ブラネタリーミキサー等の乳化装置が用いられていた。しかしながら、これらの乳化方法では、攪拌が系全体にいきわたらなかったり、攪拌効率が低かったりして、均一、微細な乳化液を得ることが困難であり、手間、量産性の面から工業用材料として使用するのは困難であった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、高粘稠の多官能オリゴマーまたはポリマーをマイクロゲル乳化

液とするのに製造工程が煩雑である、乳化液が不均一、不安定である、といった欠点を克服すべく鋭意検討した結果、高粘稠多官能オリゴマーまたはポリマーの乳化に特定の乳化装置を用いることにより簡単な製造工程で、均一、微細で安定なマイクロゲル乳化液を製造できることを見だし、本発明に至った。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、室温における粘度が100cps以上で、1分子中に $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和二重結合を平均1.5個以上有する粘稠な多官能オリゴマーまたはポリマー(A)を、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和二重結合を有する反応性乳化剤(B)および水性媒体と共に強制乳化し、その後乳化重合してマイクロゲルを製造する際、強制乳化および乳化重合を行なう乳化・重合室と、該乳化・重合室の底面に対して水平方向に回転可能に配置され、系の攪拌、乳化を行なう回転羽根と、該回転羽根の上方に設置され粗大に形成された乳化粒子あるいは油滴を解砕する解砕羽根とを兼ね備えた乳化・重合装置を用いるマイクロゲルの製造方法、および上記反応性乳化剤(B)を用いてマイクロゲルを乳化重合した後、さらにマ

【0008】室温における粘度が100cps以上で、1分子中に $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和二重結合を平均1.5個以上有する粘稠な多官能オリゴマーまたはポリマー(A)は、数平均分子量が1000以上のものであり、例えば、末端アクリロイル変性ポリブタジエン、ポリブタジエンポリオール、ポリオレフィンポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオール等の水酸基含有反応性オリゴマーをトルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物で鎖延長し、末端イソシアネート基に2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基含有 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性化合物を反応させることによって得られる高粘稠多官能液状樹脂、ジオールとジカルボン酸との重縮合、あるいはカプロラク톤の開環重縮合により得られるポリエステルカルボン酸末端を2-ヒドロキシ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等の水酸基および(メタ)アクリロイル基を含有する化合物と反応させた高粘稠多官能液状樹脂等があげられる。

【0009】粘稠な多官能オリゴマーまたはポリマー(A)には、必要に応じて低分子量モノマーを併用することができる。低分子量モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル等のC2～C20の(メタ)アクリル酸アルケニルエステル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエ

ン、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルエステル、アクリロニトリル、ブチロニトリル等のニトリル含有モノマー、酢酸ビニル、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリコールジ(メタ)アクリレート、アルキルジ(メタ)アクリレート、ブタジエン、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

【0010】 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和二重結合を有する反応性乳化剤(B)としては、例えば、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、末端(メタ)アクリル変性エチレンオキシド、プロピレンオキシド共重合体等のノニオン性反応性乳化剤、アクアロン HS-10(第一工業製薬社製)、ニューフロンティアA-229E(第一工業製薬社製)、アデカリアソープ SE-10N(旭電化工業社製)等のアニオン性基および $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性二重結合を有するアニオン性反応性乳化剤、第4級アンモニウム塩基および $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性二重結合を有するカチオン性反応性乳化剤等が挙げられる。

【0011】また、硫酸エステル、燐酸エステル、カルボン酸、アミノ基、ポリエチレングリコール鎖等の親水性基を有する単官能アクリルモノマーと、その他の共重合可能なモノマーとを共重合した後、末端あるいは側鎖に二重結合を導入した反応性高分子乳化剤、例えば、n-ブチルメタクリレートとN,N-ジメチルアミノエチルメタクリレートを熱重合開始剤を用いて重合した後、グリシジルメタクリレートをポリマー中の3級アミノ基に付加させてなる反応性高分子カチオン性乳化剤、ラウリルメタクリレートとアクリル酸を熱重合開始剤を用いて重合した後、トリエチルアミン等の3級アミンを触媒としてグリシジルメタクリレートをポリマー中のカルボン酸に付加させてなる反応性高分子アニオン性乳化剤、片末端アクリル変性ポリエチレングリコール、2-ヒドロキシメタクリレート、その他の共重合成分とを熱重合開始剤を用いて重合した後、イソシアネート基を有するアクリルモノマーをポリマー中の水酸基に付加させてなる反応性高分子ノニオン性乳化剤等を用いることができる。

【0012】特開平2-263805号公報に開示されているように、3級アミノ基含有高分子反応性乳化剤を用いた場合には、マイクロゲル合成後に、さらにマイクロゲル表面にグリシジルメタクリレートを付加させることにより、簡単に表面に二重結合を有する反応性マイクロゲルを合成することが可能である。

【0013】粘稠な多官能オリゴマーまたはポリマー(A)は、反応性乳化剤(B)および必要に応じて非反応性乳化剤、低分子量モノマーとともに、本発明の乳化装置の乳化室に投入する。乳化室の底面には、該底面に対して水平方向に回転可能な攪拌羽根が設置されているが、乳化室の底面と攪拌羽根との間隙および乳化室の側面と攪拌羽根との間隙は、なるべく狭くしたほうがよい。間隙が広いと攪拌羽根と乳化室間の混合物を攪拌すること

ができず、乳化効率が悪い。原料を乳化室に投入した後、攪拌羽根と該攪拌羽根の上方に設置され粗大な混合物油滴を解砕して微粒子化する解砕羽根とを回転させる。全ての原料が十分に均質化した後、攪拌羽根および解砕羽根を回転させながら水、あるいは必要に応じて水および乳化剤等の混合水系媒体を乳化室上部より滴下、攪拌、解砕する。乳化室内の温度は、混合物の粘度、融点、乳化剤の曇点等を考慮する必要があるが、一般に、粘稠な多官能オリゴマーまたはポリマー(A)が液状であり、乳化剤の曇点、水系媒体の沸点以下であれば、何度

でも良い。  
【0014】原料を乳化室に投入し、攪拌羽根、解砕羽根を回転させながら水系媒体を滴下していくと、ある混合比で系は増粘し、場合によってスラリー状になる。その後、水系媒体の滴下を継続すると、徐々に、あるいは急激に系の粘度は下降する。攪拌速度は、系の泡立ち、飛散を最小限にするよう調整しなければならない。系の泡立ち、飛散が多いと、攪拌、解砕が均質に行なわれず、均質な乳化液を得ることができない。また、このとき、攪拌を必要以上に減衰させると、滴下する水系媒体との間でショックをおこし、乳化微粒子同士の凝集を招く恐れがある。乳化に際し、さらに消泡剤、酸化防止剤、レベリング剤、熱重合禁止剤、紫外線重合開始剤、充填剤等、乳化操作に悪影響を及ぼさないものであれば、必要に応じて適宜添加することができる。

【0015】次に、本発明で好適に用いられる乳化・重合装置を、図1ないし図3に基づいて説明する。本発明で用いられる乳化・重合装置は、図1に示すごとく、乳化室1と、該乳化室1の底面に回転可能に配置され乳化室1に投入された原料を攪拌、混合しながら乳化する攪拌羽根2と、該攪拌羽根2の上方に位置し、乳化室1の側壁に回転可能にとりつけられて乳化粒子のうち比較的大きな粒子を解砕する解砕羽根3とを備えている。そして、攪拌羽根2および解砕羽根3は、乳化室1の底面および側壁を貫通する回転軸2A、3Aを介して、それぞれモータ4、5に連結されている。

【0016】また、乳化室1上部には蓋体1Aが着脱可能に取り付けており、該蓋体1Aには水系媒体滴下管1Bおよび還流冷却管1Cが取り付けられている。一方、乳化室1の側壁には、乳化液を排出する排出口1Dが取り付けられてある。側壁にある排出口1Dには自動的に開閉し得る開閉体6が取り付けられてあり、乳化時に軸6Aを第1図矢印方向に適宜開放して乳化液を排出できるようになっている。しかも、開閉体6はシューター7によって囲まれ、排出された乳化液を次工程に供給するようになされている。また、乳化室1の周囲には加熱、冷却装置11が取り付けられており、熱媒または冷媒を流通させて媒体温度を調整することによって乳化室1内の温度を一定に保持するようになされている。なお、攪拌羽根2は図2に示すプロペラ状に形成されたものが、解砕羽根3

は図3に示す複数の放射状の羽根を軸方向に複数段取り付けたものが好ましい。

【0017】而して、あらかじめ投入された原料は、回転している攪拌羽根2が攪拌、混合すると、図1矢印のごとく乳化室1の側壁に衝突して跳ね返る等の運動を繰り返す。ここで、滴下管1Bから、水系媒体を滴下していくと、先ず、原料混合物および水が、乳化室の側壁に衝突、跳ね返り等の運動をしながら攪拌、混合され、W/O型のスラリー状となる。その後、系中の水性媒体濃度が増すにつれて、系のチキソ性が増し、W/O型からO/W型へと転相する。このとき、攪拌羽根2によって系が乳化室1の側壁に衝突して跳ね返る等の運動を繰り返し、解砕羽根3によって粗大な原料混合物油滴が解砕、微粒子化されることにより、均一、微細な乳化粒子が形成される。さらに水系媒体を滴下していくと、任意の固形分の乳化液が、均一に得られる。

【0018】乳化剤は、系中に0.1~30重量%添加することにより、安定な乳化液を得ることができる。乳化剤量が少なすぎると、安定な乳化液を得ることができず、また、多すぎると、得られた乳化液を塗工、造膜等の処理をした際、塗膜物性等に悪影響を及ぼす恐れがある。以上説明した乳化・重合装置によれば、粘稠な多官能オリゴマーまたはポリマーを微細、均一に乳化し、安定性に優れた乳化液を得ることができる。しかも該乳化・重合装置は、乳化に要する時間も比較的短く、排出口からの排出を経て次工程に移行する時間も短縮され、また、省スペースである。

【0019】このようにして均一、微細に乳化された粘稠な多官能オリゴマーまたはポリマー(A)は、乳化室内において熱重合開始剤を用いて重合され、マイクロゲル乳化液が得られる。この際、乳化液の飛散、泡立ちを防ぐために、できるだけ解砕羽根3は低回転または回転を止め、攪拌羽根2の回転は、系が流動する程度に抑えた方がよい。回転が弱すぎると系が流動せず、マイクロゲル粒子の凝集、さらにゲル化にいたることがあり、また、回転が強すぎると系の飛散がおきる。また、重合中は、重合を安定、効率に行わせるために系中を窒素などの不活性ガスにより置換しておいた方がよい。マイクロゲル乳化液は、必要に応じて上記装置内で、冷却器1Cに蓋をして投入口1Bに減圧ポンプを装着し、攪拌羽根2、解砕羽根3を回転させながら加熱、減圧下、水系媒体を留去し、マイクロゲル粉体を得ることもできる。

【0020】次に、本発明を実施例によりより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何等制限されるものではない。なお、実施例中、特に記載がない限り「部」および「%」は、「重量部」および「重量%」をそれぞれ表す。

〔製造例1〕還流冷却器、攪拌羽根、滴下口を備えた内容積10Lのフラスコに、水酸基末端液状ポリブタジエン(出光石油化学社製「R45HT」)3000部、イソホロンジ

イソシアネート 450部、メチルエチルケトン1400部を仕込み、70℃に加熱した。その後、窒素雰囲気下でスタナスオクテート（日本化学産業社製「ニッカオクテックス」）3部を加え、70℃で2時間鎖延長を行った。その後直ちに乾燥空気雰囲気に変えて、ヒドロキノン1部、ヒドロキシエチルメタクリレート 220部を加え、70℃で4時間反応させて末端に二重結合を有する数平均分子量 12000の多官能ポリマーメチルエチルケトン溶液を得た。その後減圧下で溶剤を留去し、300000cps の高粘稠多官能ポリマーを得た。

【0021】〔製造例2〕還流冷却器、攪拌羽根、滴下口を備えた内容積 10Lのフラスコに、n-ブチルメタクリレート 280部、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート 120部、イソプロピルアルコール 400部を仕込み、窒素気流下80℃に加熱した。その後、アゾビスイソブチロニトリル4部を加え、10分後、n-ブチルメタクリレート 280部、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート 120部、イソプロピルアルコール 400部、アゾビスイソブチロニトリル4部からなる混合溶液を1時間かけて滴下した。滴下終了後5時間80℃に保ち、重合を終了した。1

晩放置後、系を50℃にし、酢酸 100部を加え、1時間後グリシジルメタクリレート65部加えて2時間反応を行い、反応性高分子カチオン性乳化剤50%イソプロパノール溶液を得た。

【0022】〔製造例3〕還流冷却器、攪拌羽根、滴下口を備えた内容積 10Lのフラスコに、n-ブチルメタクリレート 340部、アクリル酸60部、イソプロピルアルコール 400部を仕込み、窒素気流下80℃に加熱した。その後、アゾビスイソブチロニトリル4部を加え、10分後、n-ブチルメタクリレート 340部、アクリル酸60部、イソ

プロピルアルコール 400部、アゾビスイソブチロニトリル4部からなる混合溶液を1時間かけて滴下した。滴下終了後5時間80℃に保ち、重合を終了した。1晩放置後、系を50℃にし、トリエチルアミン 0.5部を加え、1時間後グリシジルメタクリレート65部加えて2時間反応を行い、その後さらにトリエチルアミン50部を加えて反応性高分子アニオン性乳化剤50%イソプロパノール溶液を得た。

【0023】〔実施例1〕内容積 20Lの図1に示す乳化・重合装置に、製造例1で得られた高粘稠多官能ポリマー3000部、製造例2で得られた反応性乳化剤 100部、ノニオン型非反応性乳化剤（花王社製「エマルゲン 420」）50部を投入し、攪拌羽根 2を150rpm、解砕羽根 3を300rpmに設定し、攪拌下、乳化室の温度を60℃にした。その後、滴下管 1 Bより精製水2000部を10分で滴下した。系は、クリーム状に白濁した。さらに、精製水2000部を10分で滴下した。系の粘度が下がったので、攪拌羽根 2の回転数を 60rpm、解砕羽根 3の回転数を100rpmにした。さらに精製水2000部を10分で滴下し、反応性ウレタンエラストマー乳化液を得た。

【0024】その後攪拌羽根 2の回転数を100rpmにして窒素気流下80℃で、開始剤 2,2'-ビスアミジノプロパン 2塩酸塩を用いて重合し、ウレタンゴム系マイクロゲル乳化液を得た。この乳化液は、平均粒径約 1  $\mu$ mの均一な乳化液で、室温保存下1ヶ月でも液の分離、凝集は起こらなかった。さらに、この系を1晩放置後、50℃に加熱し、グリシジルメタクリレート 100部を反応させ、反応性ウレタンゴム系マイクロゲル乳化液を得た。この反応性マイクロゲル乳化液は、最低造膜温度が0℃であり、金属、ガラス、プラスチック板などに塗布、成膜することができ、熱硬化、または水溶性の光開始剤を併用することにより紫外線硬化を行い、ゴム弾性に富む、強靱な皮膜が得られた。

【0025】さらに、得られた反応性マイクロゲル乳化液を上記装置内で60℃に加熱し、減圧ポンプにより系内を50mmHg以下にし、攪拌羽根 2を300rpm、解砕羽根 3を1500rpm で回転させながら乾燥、固化させ、シューターよりマイクロゲル粉体を取り出した。マイクロゲル粉体 6部、1,4-シスポリブタジエン 2部、アクリル変性ポリイソブレンゴム 2部、光開始剤 0.1部、熱重合禁止剤0.01部を加圧ニーダーにより混練した後、プレスした。得られたシートは、優れたゴム弾性、硬度、解像度を有し、水道水により現像可能な感光性フレキソ版材として有用であった。

【0026】〔実施例2〕内容積 20Lの図1に示す乳化・重合装置に、室温における粘度2000~3000cpsの二官能オリゴエステルアクリレート（東亜合成社製「アロニックスM-6200」）3000部、磷酸エステル系反応性乳化剤（第一工業製薬社製「ニューフロンティアA-229E」）100部、ノニオン型非反応性乳化剤（花王社製「エマルゲン 985」）50部を投入し、実施例1と同様にして反応性ポリエステル乳化液を得た。その後攪拌羽根 2の回転数を100rpmにして窒素気流下80℃で、開始剤過硫酸カリウムを用いて重合し、ポリエステル系マイクロゲル乳化液を得た。この乳化液は、平均粒径約 0.5  $\mu$ mの均一な乳化液で、室温保存下1ヶ月でも液の分離、凝集は起こらなかった。

【0027】〔実施例3〕内容積 20Lの図1に示す乳化・重合装置に、室温における粘度50000cps以上、数平均分子量3000~4000の末端アクリル変性ポリブタジエン（出光石油化学社製「R45ACR-LC」）2500部、エチルヘキシルメタクリレート 500部、製造例2で得られた反応性高分子乳化剤 100部を投入し、実施例1と同様にして反応性ポリブタジエン乳化液を得た。その後攪拌羽根 2の回転数を100rpmにして窒素気流下80℃で、開始剤過硫酸カリウムを用いて重合し、ポリブタジエン系マイクロゲル乳化液を得た。この乳化液は、平均粒径約 0.5  $\mu$ mの均一な乳化液で、室温保存下1ヶ月でも液の分離、凝集は起こらなかった。これを塗工、乾燥して得られた塗膜は、ゴム弾性、粘着性を有するものであった。

【0028】【比較例1】内容積 20Lの2軸プラネタリーミキサーに、実施例1と同様の原料を投入し、攪拌室を回転数150rpmで攪拌しながら、外部より精製水6000部を30分かけて滴下したところ、ミキサーの羽根の部分にゲル状物質が付着した。また、得られた乳化液は極めて不安定であり、室温で1日放置後、油分と水が二相に分離した。

【0029】【比較例2】内容積 20Lのドラムに、実施例2と同様の原料を投入し、ホモミキサーにより回転数6000rpmで攪拌しながら、精製水3000部を30分かけて滴下した。精製水を約 500部滴下したところで系が増粘し、また、チキソ性が増してきた。さらに精製水を滴下したところ、ホモミキサーの羽根の周辺以外は、系のチキソ性、粘度のために攪拌、多官能ポリマー粒子の解砕が行なわれず、乳化液を得ることができなかった。

【0030】

【発明の効果】本発明によれば、従来の製造装置では困難であった高粘潤な多官能オリゴマーまたはポリマーを強制乳化、重合してマイクロゲル乳化液を製造することが、簡単な工程で、均一、安定にできる。これは、本発明によるマイクロゲルの乳化・重合装置が、非常にせま

いデッドスペースの攪拌羽根と、粗大な油滴を解砕する解砕羽根とを兼ね備え、また、これらの羽根が均一、高速に回転し得るためと思われる。また、取り出し口が乳化・重合室の側壁に沿っているために、攪拌不可能なくばみその他の凹凸がなく、さらに、取り出し用のシューターを設けているために、マイクロゲル乳化液の取り出し、次工程への移行が短時間に行える。

【0031】

【図面の簡単な説明】

【図1】は、本発明の乳化・重合装置の断面図である。

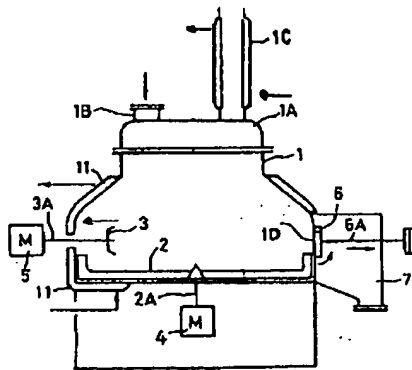
【図2】は、攪拌羽根の斜視図である。

【図3】は、解砕羽根の斜視図である。

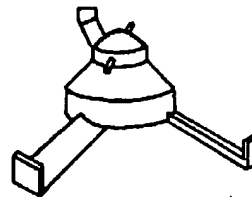
【符号の説明】

- |            |           |           |
|------------|-----------|-----------|
| 1 : 乳化・重合室 | 1 B : 投入口 | 1 C : 冷却器 |
| 1 D : 排出口  |           |           |
| 2 : 攪拌羽根   | 2 A : 回転軸 | 3 : 解砕羽根  |
| 3 A : 回転軸  |           |           |
| 4 : モータ    | 5 : モータ   | 6 : 開閉体   |
| 6 A : 軸    |           |           |
| 7 : シューター  | 11 : 冷却装置 |           |

【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>5</sup>

C 08 F 2/00  
2/18  
2/24

識別記号

MDB  
MBD  
MCB

庁内整理番号

7442-4 J  
7442-4 J  
7442-4 J

F I

技術表示箇所